

DS

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-154768

(43)Date of publication of application : 28.06.1988

(51)Int.Cl.

C09D 3/80
// C08F220/40
C08F299/00

(21)Application number : 61-302602

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.1986

(72)Inventor : AIHARA TETSUO

(54) AQUEOUS COATING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition which is easy to synthesize and excellent in storage stability curability and capable of forming a film with high performance, by copolymerizing a fatty acid-modified acrylic monomer, a specified macromonomer, an unsaturated carboxylic acid and, if necessary, other unsaturated monomer.

CONSTITUTION: The title composition is an aqueous coating composition containing an aqueous solution or dispersion of a copolymer consisting of 5W95pts.wt. fatty acid-modified (meth)acrylic monomer (A), 0.5W93pts.wt. macromonomer (B) having a vinyl-polymerizable functional group selected from among (meth)acryloyloxy, allyloxy and aromatic vinyl groups at one end, 0.5W20 pts.wt. ethylenically unsaturated carboxylic acid (C) and 0W95pts.wt. unsaturated monomer (D) other than the above-mentioned ingredients. This composition is easy to synthesize and excellent in storage stability. Especially, a film obtained by copolymerization with the ingredient (B) is high in initial curability and excellent in blocking resistance and scuff resistance. Furthermore, coating compositions of diverse characteristics can be obtained by incorporating with the ingredient (D) which is properly selected in a wide range.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-154768

⑬ Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和63年(1988)6月28日
C 09 D 3/80	P F Y	7224-4 J	
// C 08 F 220/40	MMV	8620-4 J	
299/00	MR N	7445-4 J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 水性被覆用組成物

⑯ 特 願 昭61-302602

⑰ 出 願 昭61(1986)12月18日

⑱ 発 明 者 相 原 哲 夫 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

⑲ 出 願 人 関西ペイント株式会社 兵庫県尼崎市神崎町33番1号

明 細 書

1. 発明の名称

水性被覆用組成物

2. 特許請求の範囲

(A) 油脂肪酸変性(メタ)アクリル単量体

5~95重量部

(B) アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アリルオキシ、芳香族ビニルから選ばれる少なくとも1種のビニル重合性官能基を片末端に有するマクロモノマー

0.5~93重量部

(C) エチレン性不飽和カルボン酸

0.5~20重量部

(D) (A)、(B)、(C)以外の不飽和単量体

0~95重量部

からなり、かつ(A)、(B)、(C)及び(D)の成分の合計量が100重量部である共重合体の水溶化物もしくは、水分散化物を含有することを特徴とする水性被覆用組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、特に酸化硬化型として有用な水溶性

もしくは水分散型被覆用組成物に関し、さらに詳しくは、合成が容易で、かつ貯蔵安定性、硬化性、塗膜性能等に優れた水性被覆用組成物に関する。

従来、貯蔵安定性、耐水性、耐アルカリ性、耐候性等に優れたアクリル系の酸化硬化型水性樹脂としては、本出願人自身グリシジル基含有不飽和単量体と(半)乾性油脂肪酸とを付加反応せしめて得られる脂肪酸変性不飽和単量体とエチレン性不飽和カルボン酸との共重合によって得られる共重合体樹脂、また特に耐水性に優れた共重合体樹脂として特開昭56-5863号公報に示した如く水酸基含有不飽和単量体と(半)乾性油脂肪酸との反応からなる不飽和単量体を共重合せしめて得られる共重合体樹脂等を提案した。しかしながら、今日のように工業ラインがスピードアップされ製造品が次々と山積みされるようになると、上記した共重合体よりなる水性塗料を塗布した塗膜は初期硬度が低く耐ブロッキング性が悪いために製造品同士がこすれた場合にスリキズ、ハガレ等

が起きるという欠点があり、また、硬化塗膜は耐衝撃性が十分でないという問題があった。

そこで、本発明者は、前述の欠点を改良するために、鋭意研究を重ねた結果、アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アリルオキシ、芳香族ビニルのビニル重合性官能基を片末端に有するマクロモノマーを共重合させると、耐ブロッキング性、耐衝撃性ともに優れた塗膜を得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

(A) 油脂肪酸変性(メタ)アクリル単量体

5～95重量部

(B) アクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アリルオキシ、芳香族ビニルから選ばれる少なくとも1種のビニル重合性官能基を片末端に有するマクロモノマー

0.5～93重量部

(C) エチレン性不飽和カルボン酸

0.5～20重量部

(D) (A)、(B)、(C)以外の不飽和単量体

0～95重量部

トール油脂肪酸、ヒマワリ油脂肪酸、綿実油脂肪酸、クルミ油脂肪酸、ゴム種油脂肪酸、キリ油脂肪酸、オイシシガ油脂肪酸、脱水ヒマシ油脂肪酸、ハイジエン脂肪酸、等の乾性油及び半乾性油脂肪酸等が挙げられる。該(半)乾性油脂肪酸の使用量は、本発明の水性被覆用組成物に望まれる乾燥性や塗膜性能に応じて広範囲に変えることができる。

(半)乾性油脂肪酸が導入される(メタ)アクリル系エステルとしては、エステル残基部分に該脂肪酸のカルボキシル基と反応しうる官能基を有する単量体、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、等のエポキシ基含有(メタ)アクリル系エステル；2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等の水酸基含有(メタ)アクリレート系エステル等が挙げられる。

また、上記した油脂肪酸変性(メタ)アクリル

からなり、かつ(A)、(B)、(C)及び(D)の成分の合計量が100重量部である共重合体の水溶化物もしくは、水分散化物を含有することを特徴とする水性被覆用組成物に関する。

以下、本発明の水性被覆用組成物について、さらに、詳細に説明する。

(A) 油脂肪酸変性(メタ)アクリル単量体

本発明に用いる油脂肪酸変性(メタ)アクリル単量体は、分子中に少なくとも1個の酸化硬化型2重結合及び1個のエチレン性ラジカル不飽和結合を有する単量体であって、例えば、(メタ)アクリル系エステルに(半)乾性油脂肪酸を導入することによって得られる単量体が挙げられる。

上記の(半)乾性油脂肪酸は、ヨウ素価が約100以上の脂肪酸で常温における乾燥性を付与させるものであって、例えば、サフラワー油脂肪酸、アマニ油脂肪酸、ダイズ油脂肪酸、ゴマ油脂肪酸、ケン油脂肪酸、エノ油脂肪酸、麻実油脂肪酸、ブドウ核油脂肪酸、トウモロコシ油脂肪酸、

単量体以外にも、上記の(半)乾性油脂肪酸とエポキシ基含有(メタ)アクリル系エステルとの付加物(第2級水酸基含有)に、イソシアネート化合物を反応させて得られる単量体(例えば、特開昭55-92773号公報参照)、前記の付加物に、有機酸をエステル化して得られる単量体(例えば特開昭55-98266号公報参照)、分子中に少なくとも1個のウレタン結合(-NH-COO-)、酸化硬化型2重結合及び1個のエチレン性不飽和結合を有する単量体(例えば特開昭59-252754参照)等の単量体を使用することができる。

(B) マクロモノマー

本発明で使用するマクロモノマーは、ビニル系重合体を、分子主鎖とし、該主鎖の片末端にアクリロイルオキシ、メタクリロイルオキシ、アリルオキシ、芳香族ビニル等のラジカル重合性の不飽和基を有するものである。

また、上記の分子鎖を構成する成分としては、例えば、下記に示す、1種もしくは2種以上の単

量体を単一重合もしくは共重合して得られるものがある。

(1) アクリル酸又はメタクリル酸のエステル；例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ラウリル等のアクリル酸又はメタクリル酸のC₁～₁₀アルキルエステル；アリルアクリレート、アリルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のC₃～₆アルケニルエステル；ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のC₃～₆ヒドロキシアルキルエステル；アリルオキシエチルアクリレート、アリルオキシメタ

の存在下で重合反応させて得られる片末端にカルボキシル基を有するプレポリマー又は上記の単量体を、例えば、アゾビスシアノ吉草酸等のカルボキシル基を有するアゾ系重合開始剤及び第3級アミンの存在下で重合反応させて得られる片末端にカルボキシル基を有するプレポリマーを該プレポリマーのカルボキシル基と反応しうる官能基を有するビニル系単量体と反応せしめることによって行なうことができる。上記のビニル系単量体としては、代表的には、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート等のアクリロイルオキシ又はメタクリロイルオキシ基を含有する単量体；アリルアルコール、アリルグリシジルエーテル等のアリルオキシ基を含有する単量体及びp-イソプロペニルフェニルグリシジルエーテル、p-ビニルフェニルグリシジルエーテル等の芳香族ビニル基を含有する単量体等

クリレート等のアクリル酸又はメタクリル酸のC₃～₆アルケニルオキシアルキルエステル。

(2) ビニル芳香族化合物：例えば、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロルスチレン。

(3) ポリオレフィン系化合物：例えば、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン。

(4) その他：アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン；酢酸ビニル、ベオバモノマー（シェル化学製品）、ビニルプロピオネート、ビニルビバレートなど。

上記した単量体の中でも、単一重合性、共重合性等の観点からアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ビニル芳香族化合物を使用することが好ましい。

本発明で使用するマクロモノマーの調製は、従来公知の方法に従い、例えば、上記の単量体を、例えば、チオグリコール酸等のカルボキシル基を有する連鎖移動剤及び、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル等の重合開始剤

が挙げられる。

本発明で使用するマクロモノマーの分子量は、数平均分子量800～15,000の範囲、好ましくは1,000～10,000の範囲を有することができ、分子量が800未満の場合は、耐ブロッキング性及び耐衝撃性に劣り、一方、分子量が15,000より大きい場合は、他の単量体との共重合体が悪くなるとともに得られた共重合体を水分散化することが困難となる。

また、上記したマクロモノマーとしては、例えば、アロンマクロモノマーMM-5AS（東亜合成株式会社製、商品名、ポリスチレン-アクリロニトリル系）、アロンマクロモノマーMM-5M（同上社製、ポリメチルメタクリレート系）、アロンマクロモノマーMM-5B（同上社製、ポリブチルアクリレート系）等が挙げられる。

(C) エチレン性不飽和カルボン酸

エチレン性不飽和カルボン酸としては、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、

2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリレート等であり、このモノマーを使用することによって、本発明の共重合体組成物中にカルボキシル基が導入され共重合体は水溶性化又は水分散性化せしめられる。

(D) その他の不飽和単量体

上記の(A)～(C)以外に、本発明の水溶性被覆用組成物に望まれる性能に応じて広範囲に選択することができ、例えば、前記のマクロモノマーの項に記載したアクリル酸又はメタクリル酸のエステル、アルケニルエステル、ヒドロキシアルキルエステル、アルケニルオキシアルキルエステル、ビニル芳香族化合物、ポリオレフィン系化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、酢酸ビニル、ベオバモノマー、ビニルプロピオネート、ビニルピバレート等が挙げられる。

本発明に従えば、上記の脂肪酸変性アクリル系単量体(A)、マクロモノマー(B)、エチレ

その他の不飽和単量体(D)：0～93部、好ましくは、89部。

上記共重合反応は、有利には、溶液重合法に従って行なうことが好ましく、上記の4成分を適当な不活性溶媒中で、重合触媒の存在下に、通常約0～約180℃、好ましくは約40～約170℃の反応温度において、約1～約20時間、好ましくは約5～約10時間反応をつづけることにより行なうことができる。

使用する溶剤としては、該共重合反応中にゲル化が生じないように、生成する共重合体を溶解する溶剤が望ましい；例えば、キシレン、トルエン等の芳香族炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；エチルエーテル、ヘキシルエーテル等のエーテル類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ系溶剤；メチルカルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール溶剤；エチレングリコールジメチルエーテル等のグリコール溶剤；エチレングリコールモノア

シレン性不飽和カルボン酸(C)及び不飽和単量体(D)は相互に共重合せしめられる。該共重合は、アクリル系共重合体を製造するためのそれ自体公知の方法に従い、例えば溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法等を用いて行なうことができる。

共重合を行なう場合の上記4成分の配合割合は、最終製品の被覆用組成物に望まれる性能に応じて変えることができるが、上記4成分の合計の重量を基準にして下記の割合で配合するのが適当である。

脂肪酸変性アクリル系単量体(A)：5～93部、好ましくは乾燥性、塗膜耐水性等の観点から7～80部。

マクロモノマー(B)：0.5～93部、好ましくは耐ブロッキング性、スリキズ性等の観点から1～80部。

エチレン性不飽和カルボン酸(C)：2～40部、好ましくは塗膜耐水性等の観点から4～30部。

セテート、メチルセロソルブアセテート等のセロソルブアセテート溶剤及びジオキサン、テトラヒドロフラン等のその他の溶剤等が挙げられる。上記した溶媒のなかでも、特にセロソルブ系溶剤が好ましい。これら溶剤の使用量は通常共重合体の15～90重量%の範囲とすれば良い。さらに上記共重合用触媒としてはアゾ系、パーオキサイド系、スルフィド類、スルフィン類、スルフィン酸類、ジアゾ化合物、ニトロソ化合物、レドックス系および電離性放射線等の通常のラジカル重合に使用できるラジカル開始剤が使用できる。

前記の共重合反応は、一般に生成する共重合体の数平均分子量が約500～約80,000、好ましくは約1,000～約50,000の範囲内になるまで行なうのが有利である。

本発明の水溶性被覆用組成物として使用される重合体は、前記の如く単量体(A)～(B)を共重合することにより調製されるが、前記以外にも、前記単量体(A)を除く単量体(B)～(D)を共重合して得られるカルボキシル基含有共重合体

を調製した後、該共重合体と、例えば、大豆油脂脂肪酸グリシジルエステル、サフラワー油脂脂肪酸グリシジルエステル、アマニ油脂脂肪酸グリシジルエステル等の(半)乾性油脂脂肪酸のグリシジルエステルとを反応させることによって得られる。

かくして生成せしめた共重合体樹脂は、そのまま有機溶剤型塗料として単独であるいは、他の樹脂と混合して使用される。あるいは、他の水溶性樹脂あるいは界面活性剤を用いて水中に分散して水系組成物として使用することもできる。

本発明の被覆用組成物には、必要に応じて、顔料、ドライヤー、その他通常塗料に使用されている添加剤を加えて使用される。

以上に述べた本発明の常温乾燥型被覆用組成物は、すぐれた耐酸性、耐候性を有し、さらに共重合せしめる不飽和単量体(D)を適宜広範囲に選定することにより種々の特性を有する被覆用組成物を得ることができる。また、該被覆用組成物から形成された塗膜は常温においても十分に硬化するが、勿論必要に応じて加熱しながら硬化させて

もよい。

本発明で用いるマクロモノマーは、長鎖の分子片末端にラジカル重合性の不飽和基を有しているため、他のモノマーと共重合性に優れるので該長鎖成分を容易に、かつ確実に共重合体中に、導入することが可能であり、かつマクロモノマー自体ビニル系重合体を分子主鎖とするため、このものから得られる水性組成物は、水、アルカリ等の物質に対して耐加水分解性に優れたものである。また、上記の成分を有する組成物は、該成分中のマクロモノマーに由来する長鎖成分と油脂脂肪酸変性(ノク)アクリル単量体に由来する油脂脂肪酸成分と実質的に相溶性がなくお互いに該成分が分離した形態を有するものであって、かつ該長鎖成分の分子量は大きいものであるから、このものを塗布して得られる塗膜は、初期硬化が高く、耐ブロッキング性、スリキズ性に優れた性質を示すとともに、塗膜中の長鎖成分は上記の形態を有するため油脂脂肪酸成分による乾燥性を阻害することがないので塗膜性能に優れた性質を示す。

次に実施例により本発明をさらに説明する。なお、実施例中「部」及び「%」は特に断らないかぎり「重量部」及び「重量%」を示す。

実施例 1

サフラワー油脂脂肪酸 236部
グリシジルメタクリレート 119部
ヒドロキノン 0.4部
テトラエチルアンモニウムブロマイド 0.2部
を反応容器に入れ、140～150℃の温度でかきまぜながら反応を行ない付加反応生成物を得た。エポキシ基とカルボキシル基の付加反応は、残存カルボキシル基の量を測定しながら追跡した。反応が完了するまで約4時間かかった。

次に、n-ブチルセロソルブ1150部を反応容器に入れ、加熱して120℃にした。次に以下に示す割合の混合物を約2時間かけて滴下した。反応は窒素注入下で行なった。

前記で得た脂肪酸変性単量体	892部
アロンマクロモノマー(MM-5AS)	227部
スチレン	730部

n-ブチルメタクリレート	357部
2-エチルヘキシルメタクリレート	115部
アクリル酸	175部
アゾビスジメチルバレロニトリル	74部

反応温度を120℃に保ち、反応溶液をかきまぜながら、上記の混合物を滴下した。滴下終了1時間後にアゾビスイソブチロニトリル18部を反応溶液に加え、さらに2時間後、アゾビスイソブチロニトリル18部を反応溶液に加え、その後2時間120℃に保ったまま反応を行なった。反応終了後、未反応の単量体及びn-ブチルセロソルブを減圧蒸留で除去し、加熱残分を76.3%にした。かくして共重合体酸価58.0、ガードナー粘度(加熱残分80%ブチルセロソルブ溶液、以下同様の意味を表わす)24の共重合体を得られた。

次に得られた共重合体を、共重合体のカルボキシル基に対し、1.0当量のトリエチルアミンで中和して、水性共重合体(A)を得た。

実施例 2

下記の成分：

ダイズ油脂肪酸	2,240部
ハイドロキノ	1.3部
メチル硫酸	2.8部
n-ヘプタン	144部

を反応容器に入れ、かきまぜながら、150℃に昇温させた。次に下記の成分：

2-ヒドロキシエチルメタクリレート	1,300部
ハイドロキノ	2.8部
メチル硫酸	7.8部
トルエン	234部

の混合物を2時間かかって、150℃の反応容器内に滴下した。生成する縮合水を反応系から取り除き、反応生成物の酸価が7.2になるまで150℃で8.5時間反応させた。酸価が7.2になったら反応容器を減圧にし、溶剤を加熱残分が95%になるまで減圧蒸留で除去した。ガードナー粘度F~Gの脂肪酸変性単量体を得られた。

次にn-ブチルセロソルブ1150部を反応容

次に実施例1と同様に中和して水性共重合体(B)を得た。

実施例3

実施例1のアロンマクロモノマー(MM-5AS)をアロンマクロモノマー(MM-5M)に同量部変える以外は実施例1と同様の配合、製造方法にて製造を行い、加熱残分78.2%、共重合体酸価86.2、ガードナー粘度Z4の共重合体を得、実施例1と同様に中和して、水性共重合体(C)を得た。

比較例1

実施例1のアロンマクロモノマー(MM-5AS)の代わりに、スチレンを同量部使用し、実施例1と同様に、共重合反応を行い、加熱残分78.0%、共重合体酸価55.7、ガードナー粘度Z4の共重合体を得た。次にこのものを1.0当量トリエチルアミンで中和し、水性共重合体(D)を得た。

比較例2

実施例2のアロンマクロモノマー(MM-

器に入れ、加熱して120℃にした。次に以下に示す割合の混合物を2時間かかって滴下した。反応は窒素注入下で行なった。

前記で得た脂肪酸変性単量体	692部
アロンマクロモノマー(MM-5B)	150部
スチレン	898部
n-ブチルメタクリレート	186部
ラウリルメタクリレート	115部
アクリル酸	255部
アゾビスジメチルバレロニトリル	92部

反応温度を120℃に保ち、反応溶液をかきまぜながら上記の混合物を滴下した。滴下終了1時間後にアゾビスイソブチロニトリル23部を反応溶液に加え、さらに2時間後、アゾビスイソブチロニトリル11.5部を反応溶液に加え、その後2時間、120℃に保ったまま反応を行なった。反応終了後、未反応の単量体およびn-ブチルセロソルブを減圧蒸留で除去し、加熱残分を75%とした。共重合体酸価83.3、ガードナー粘度Z3の共重合体を得られた。

5B)の代わりに、n-ブチルアクリレートを同量部使用し、実施例2と同様に共重合反応を行い、加熱残分75.1%、共重合体酸価83.5、ガードナー粘度Z3の共重合体を得た。次にこのものを1.0当量トリエチルアミンで中和し、水性共重合体(E)を得た。

表-1

				実 施 例			比 較 例		
				1	2	3	1	2	
耐 磨 性	膜 厚 (μ)	乾燥硬度	1日後	30	28	28	30	28	
			7日後	28	28	4B	5B		
	ゴパン目付着性	HB	HB	HB	B	2B			
		合格	合格	合格	合格	合格			
耐 水 性	耐 溶 剤 性	耐 溶 剤 性	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし		
			異常なし	異常なし	異常なし	異常なし			
	ゲル分率	1日後	31	28	35	27	25		
		7日後	60	58	66	55	48		
耐衝撃性 (cm)			30	30	40	10	10		

【塗膜性能試験】

実施例1～3及び比較例1、2の水性被覆組成物にデイクネート3111（大日本インキ社製、商品名、コバルト金属）を固形分100部に対し2部の割合で添加し、軟鋼板に塗装した。塗膜の乾燥は20 $^{\circ}$ C、相対湿度75%で行なった。

鉛筆硬度：1日間及び7日間乾燥した塗膜を用いて行なった。

ゴバン目付着性：塗膜（7日間乾燥）1mm幅のゴバン目を100個作り、その上にセロハン粘着テープをはりつけそれを勢いよくはがして試験（20 $^{\circ}$ C）した。

耐水性：塗膜（7日間乾燥）を水道水（20 $^{\circ}$ C）に4日間浸漬して塗膜の外観（フレ、ハグレ、白化）を調べた。

耐溶剤性：塗膜（7日間乾燥）を日本石油製シルバーガソリンに4日間浸漬（20 $^{\circ}$ C）し塗膜の外観（フレ、ハグレ、軟化、膨潤）を調べた。

ゲル分率：塗膜（1日間及び7日間乾燥）をはがしとり300メッシュのステンレススチール製

の網状容器に入れソックスレー抽出器でアセトンを用いて8時間抽出させた後、次式に従ってゲル分率の算出を行なった。ゲル分率（%）＝（抽出した後の重量／抽出前の試料の重量） \times 100

耐衝撃性：14日間乾燥塗膜をデュポン式衝撃試験機で径0.5インチで300gのおもりを用いてフレ、ハグレのない高さを測定した（20 $^{\circ}$ C）。